

Brazilian Journal of Animal and Environmental Research

Influência dos parâmetros operacionais e ambientais na metanogênese: uma revisão

Influence of operating and environmental parameters on methanogenesis: a review

Recebimento dos originais: 01/10/2019

Aceitação para publicação: 29/11/2019

Lacy Antonia dos Santos

Mestranda em Ciências Ambientais pela Universidade Federal de Alfenas

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Endereço: R. Gabriel Monteiro da Silva, 700 - Centro, Alfenas - MG, 37130-001

E-mail: lacy.santos@hotmail.com

Lívia Martins Verola

Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Alfenas

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Endereço: Rodovia José Aurélio Vilela, BR 267, Km 533 11999 - Cidade Universitária, MG, 37715-400

E-mail: liviaverola@gmail.com

Tábata de Oliveira

Engenheira Química pela Universidade Federal de Alfenas

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Endereço: Rodovia José Aurélio Vilela, BR 267, Km 533 11999 - Cidade Universitária, MG, 37715-400

E-mail: tabata.oliveira@etec.sp.gov.br

Renata Piacentini Rodriguez

Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo Instituição:

Universidade Federal de Alfenas

Endereço: Rodovia José Aurélio Vilela, BR 267, Km 533 11999 - Cidade Universitária, MG, 37715-400

E-mail: renataprodriguez@gmail.com

Tális Pereira Matias

Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Alfenas

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Endereço: Rodovia José Aurélio Vilela, BR 267, Km 533 11999 - Cidade Universitária, MG, 37715-400

E-mail: talismatias12@gmail.com

RESUMO

Este trabalho constitui-se de uma revisão da literatura dos parâmetros ambientais e operacionais que podem interferir na atividade metanogênica, sendo esta a etapa mais vulnerável a alterações do processo de digestão anaeróbia. A importância do controle operacional e ambiental na metanogênese e está em manter a conformidade do sistema de tratamento e em evitar o comprometimento da qualidade do biogás gerado e a qualidade final do efluente tratado na digestão anaeróbia. Dentre os parâmetros destaca-se, nesta revisão, a temperatura, o pH, o balanço nutricional e a competição microbiana. A temperatura é

responsável por interferir no crescimento microbiano e seleção dos micro-organismo afetando a cinética bioquímica, sendo os reatores termofílicos mais eficazes na produção de biogás quando o efluente já se encontra nesta condição. O pH dentro da neutralidade garante a produção de metano e a estabilidade no sistema e em contrapartida a diminuição do pH leva a uma menor taxa de atividade metanogênica e instabilidade do sistema. A disponibilidade de nutrientes em concentrações adequadas para as comunidades de microrganismos presentes propicia os substratos necessários para a ocorrência da atividade microbiana responsável pela degradação da matéria orgânica e a manutenção da competição microbiana se faz necessária visando a degradação de substratos e o favorecimento da metanogênese para a produção de biogás de boa qualidade.

Palavras-chave: Metanogênese, Reatores Anaeróbios, Parâmetros Ambientais e Operacionais.

ABSTRACT

This work consists of a review of the literature on environmental and operational parameters that may interfere with methanogenic activity, which is the stage most vulnerable to changes in the anaerobic digestion process. The importance of operational and environmental control in methanogenesis is to maintain the compliance of the treatment system and to avoid compromising the quality of the generated biogas and the final quality of the treated effluent in anaerobic digestion. Among the parameters, the temperature, pH, nutritional balance and microbial competition stand out in this review. The temperature is responsible for interfering in the microbial growth and selection of the microorganisms affecting the biochemical kinetics, being the thermophilic reactors more effective in the production of biogas when the effluent is already in this condition. The pH inside the neutrality guarantees the production of methane and the stability in the system and in return the decrease of the pH leads to a lower rate of methanogenic activity and instability of the system. The availability of nutrients at concentrations suitable for the communities of microorganisms present provides the necessary substrates for the occurrence of the microbial activity responsible for the degradation of organic matter and the maintenance of the microbial competition is necessary for the degradation of substrates and the favoring of the methanogenesis for the production of good quality biogas

Keywords: Methanogenesis, Anaerobic Reactors, Environmental and Operational Parameters.

1 INTRODUÇÃO

A atividade metanogênica representa a etapa mais sensível do processo de digestão anaeróbia tanto no tratamento de efluentes domésticos como no tratamento de efluentes industriais. A digestão anaeróbia permite, por meio das altas taxas de remoção de matéria orgânica a geração de biogás, composto por metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e sulfetos, cujas proporções podem variar conforme a presença de receptores de elétrons específicos e do meio de oxidação-redução (CALLADO, DAMIANOVIC e FORESTI, 2016; JING *et al.*, 2013; LEITE *et al.*, 2016; SCHIRMACK, ALAWI e WAGNER, 2015; VAN DEN BRAND *et al.*, 2015).

O uso de biogás como fonte de combustível é ambientalmente correto porque aumenta o uso de fontes de energia renováveis e reduz o efeito estufa do metano e as emissões de dióxido de carbono (ZAMORANO *et al.*, 2005). Em relação ao poder energético do biogás, pode ocorrer um aproveitamento

de 6,25 a 10 kWh/m³, apresentando potencial calorífico em torno de 22.500 a 25.000 kJ/m³, considerando o metano com aproximadamente 35.800 kJ/m³ (JORDÃO e PESSOA, 1995).

A digestão anaeróbia é considerada economicamente viável em relação a sua implantação e operação, apresentando aspectos ambientais favoráveis assim como a capacidade de produção e utilização do biogás como fonte de energia renovável. Do ponto de vista biológico demonstra grande capacidade de degradação da matéria orgânica e o biogás pode variar nas proporções de concentrações de CH₄ entre 60 e 70%, menores produções de lodo e a destruição de muitos agentes patogênicos (APPELS *et al.*, 2008. Outras vantagens para o tratamento anaeróbio são pequenos espaços para instalação, flexibilidade para ser implantado em pequena e grande escala, baixo consumo de energia e necessidade de adição de pequenas quantidades de nutrientes e químicos (SEGHEZZO *et al.*, 1998).

Os microrganismos metanogênicos são sensíveis às variações operacionais e ambientais em reatores anaeróbios, podendo sofrer influência em sua eficiência na remoção de DQO e produção de biogás. Fatores como pH, temperatura, nutrientes e competição microbiana, são parâmetros que apresentam forte impacto nos processos bioquímicos que ocorrem nos sistemas anaeróbios. Conhecer como esses parâmetros podem interferir na metanogênese é de fundamental importância para o domínio operacional de reatores anaeróbios, visando o tratamento de efluentes líquidos e a produção de biogás (BUENO, 2010; DURRUTY e GONZALEZ, 2015).

O potencial hidrogeniônico apresenta diversas funções para o equilíbrio microbiano em reatores anaeróbios, como o controle de amônia livre, enquanto que fatores como o aumento de temperatura nesses ambientes favorecem a cinética das reações químicas e a atividade biológica. Os macro e micronutrientes presentes no efluente a ser tratado também são fundamentais para o metabolismo biológico, assim como os fenômenos de competição microbiana entre as arqueias metanogênicas e as bactérias redutoras de sulfato por exemplo, que podem interferir nos processos anaeróbios, ora favorecendo a metanogênese, ora favorecendo a sulfetogênese (ALSINA e VERSION, 2015; BATSTONE, LU e JENSEN, 2015; HADAVIFAR *et al.*, 2014).

Baseado na importância de um controle operacional e ambiental preciso, enfatizando a metanogênese com o intuito de preservar os sistemas de tratamento anaeróbios e garantir a qualidade do biogás produzido e do efluente tratado, este trabalho reuniu dados e conceitos fundamentais que estão envolvidos na operação de reatores anaeróbios, com destaque para a interferência do pH, da temperatura, dos requisitos nutricionais e da competição microbiológica nesses ambientes.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 TEMPERATURA

A temperatura possui grande relevância para o crescimento microbiano, principalmente devido a seleção de espécies no meio. Em grande parte dos processos biológicos, podem ser associadas três faixas de temperatura: a psicrófila (4 a 15°C), a mesófila (20 a 40°C) e a termófila (45 a 70°C) (CHERNICARO, 2007; DEMIREL e SCHERER, 2008). Cada uma dessas faixas apresenta valores de temperatura mínima, ótima e máxima para o crescimento dos micro-organismos.

A etapa metanogênica é o processo final da conversão anaeróbia da matéria orgânica e os organismos presentes nesse processo são classificados como metanogênicos acetoclásticos e metanogênicos hidrogenotróficos, tendo uma faixa ótima de crescimento entre 30 e 35 ° para a fase mesofílica e de 50 a 55°C para a fase termofílica(CHERNICARO, 2007; DEMIREL e SCHERER, 2008).

Estudos realizados para avaliar a atividade metanogênica a partir de esterco bovino mostraram que o decaimento de temperatura de 36°C para 24°C resultou em uma diminuição de 24,2% na produção diária de biogás e uma mudança na comunidade microbiana (RASTOGI *et al.*, 2008). Outro estudo realizado com digestão anaeróbia de resíduos sólidos municipais (FORSM) em condições termofílicas e mesofílicas mostrou que em condições de maiores temperaturas, 55°C, houve uma maior degradabilidade duas vezes maior de matéria orgânica e uma produção de biogás até três vezes maior se comparada a operação em condições mesofílicas(CECCHI *et al.*, 1991).

A partida de reatores anaeróbios é considerada uma etapa crítica desse processo, sendo que se há sucesso nessa etapa, é esperado que não existam maiores preocupações ao decorrer de sua operação. Estudos realizados com resíduos sólidos municipais (FORSM) e biosólidos em partida de reatores anaeróbios, em condições termofílicas e mesofílicas, mostraram que ao realizar a partida com altas temperaturas pode ser um problema se não houver inóculo devidamente desenvolvidos. Mas, de maneira geral, os reatores termofílicos operam melhor do que o mesofílicos por apresentar um tempo menor de partida e maior estabilidade se comparado ao mesofílico(CECCHI *et al.*, 1991; GRIFFIN *et al.*, 1998).

Os reatores operados em condições termofílicas apresentam uma eficiência maior na produção de biogás. No entanto, em condições de extremas temperaturas, (acima de 65°C), não há favorecimento da diversidade microbiana, o que leva a uma instabilidade do reator, aumentando a quantidade de metanogênicashidrogenotróficas. E, um fator para verificar a estabilidade de um reator é a análise das metanogênicasacetoclásticas. Quando o reator está operando em condições de estabilidade, ou seja, não há acúmulo de acetato, percebe-se que há uma maior quantidade de *Methanosaetas*, já quando há aumento desse substrato, há aumento de *Methanosarcinas* indicativo de instabilidade do reator (DEMIREL e SCHERER, 2008).

Um modelo matemático foi proposto para avaliar a dinâmica da digestão mesofílica e termofílica, dando-se ênfase na metanogêneseacetotrófica e na degradação de propionato. O tempo de detenção hidráulica variou de 6-20 dias para mesofílicas e de 2-8 dias para termofílicas; a taxa de crescimento de acetotólicas entre 0,33 a 1,3 d⁻¹. A temperatura e o pH tem uma relação direta com a concentração de acetato e propionato(SIEGRIST *et al.*, 2002).

No que diz respeito aos parâmetros cinéticos, a temperatura exerce grande influência, uma vez que ela afeta os processos biológicos por influenciar nas taxas das reações enzimáticas e na difusão do substrato. O aumento da temperatura provoca um decaimento no K_s e Y, e aumento de $\mu_{m\acute{a}x}$, o que favorece as reações até que a temperatura ótima seja atingida. (CHERNICHARO, 2007).

Percebe-se que há inúmeras vantagens quando se opera em condições termofílicas comparadas com a mesofílicas, como aumento da degradação da matéria orgânica, diminuição do tempo de retenção hidráulica, aumento na produção de biogás e sucesso nas partidas de reatores. Mas, quando se fala de digestão anaeróbia sabe-se que há um grande consórcio microbiano, visto que o sucesso desse processo é devido ao trabalho conjunto e integrado desses micro-organismos, sobretudo a etapa da metanogênese que é a mais sensível de todo o processo. Uma dificuldade desse processo é justamente manter altas temperaturas em longos períodos de tempo, devido ao custo que isso acarreta e também manter diverso o consórcio microbiano, mantendo-se a estabilidade do processo (DEMIREL e SCHERER, 2008; SIEGRIST *et al.*, 2002; GRIFFIN *et al.*, 1998).

2.2 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH):

O crescimento das arqueias metanogênicas é profundamente afetado pelo pH do sistema, uma vez que tal parâmetro dita a forma e a toxicidade de substratos. Ademais, valores de pH fortemente ácidos ou fortemente básicos podem provocar a inibição completa do processo metanogênico por promover a hidrólise da membrana celular e cessar os processos metabólicos vitais para os micro-organismos. Assim, valores de pH entre 6,6 e 7,4, próximos a neutralidade, correspondem aos valores ótimos para crescimento de tais micro-organismos, sendo que pode ocorrer estabilidade na formação de metano na faixa de 6 a 8 (RAJAGOPAL, MASSÉ e SINGH, 2013; YE *et al.*, 2012).

Analisando todo o processo de geração do metano, o grupo das arqueias metanogênicas é o mais sensível as mudanças de pH e temperatura. Para valores de pH inferiores a 6,2, a ação das arqueiasmetanogênicas é prejudicada e a adição de neutralizantes, como NaHCO₃, ou a diluição do efluente se faz necessária para o desenvolvimento favorável do grupo e garantia de estabilidade e eficiência do sistema, bem como, garantia da qualidade do biogás final (KUS e WIESMANN, 1995; PRADO, CAMPOS e DA SILVA, 2010).

A performance do processo de digestão anaeróbia também é afetada negativamente por valores de pH acima de 8,0. A queda na eficiência é justificada pelo aumento da concentração da NH_3 no sistema, composto tóxicos para os micro-organismos, após o deslocamento da reação de equilíbrio com $\text{NH}_4\text{-N}$ nesta condição básica (RAJAGOPAL, MASSÉ e SINGH, 2013; SPEECE, 1996).

No processo de metanogênese, baixos valores de pH podem indicar altas concentrações de ácidos graxos de cadeia curta, que propiciam o consumo da alcalinidade disponível e a redução do pH. Porém, quando as microbiotas responsáveis pela degradação da matéria orgânica e formação do metano encontram-se em equilíbrio, ou seja, quando as condições de desenvolvimento e atividade dos micro-organismos acidogênicos, acetogênicos e metanogênicos são favoráveis não ocorre acúmulo de intermediários. Neste último caso, a manutenção do pH se dá no rápido consumo dos ácidos orgânicos de cadeia curta e na geração de alcalinidade em uma de suas etapas, o que fomenta a capacidade tamponante do meio. Em resumo, a metanogênese, em estado de desequilíbrio pode sofrer variações de pH de acordo com os metabólicos intermediários produzidos (MARTIN *et al.*, 2010; YE *et al.*, 2012).

Quando a taxa de consumo dos ácidos orgânicos intermediários não acompanha a taxa de produção dos mesmos, ou seja, quando há o aumento da produção líquida dos ácidos voláteis em situações de desequilíbrio ou de grandes choques orgânicos, pode ocorrer o azedamento do reator, que por sua vez pode resultar na inibição da fase metanogênica e na falência total do sistema. Contudo, tal falha operacional pode ser facilmente e rapidamente detectada com a análise temporal do pH e da alcalinidade (SOUZA, 1984; ZUO, DRAINAGE e CO, 2013).

O valor de pH do sistema também pode influenciar a disponibilidade e toxicidade dos substratos para as arqueias em questão. Os ácidos orgânicos intermediários são tóxicos para tais em sua forma não ionizada, e quando o pH está em torno de 5, aproximadamente 50% destes encontram-se nesta forma nociva. Assim, a manutenção do pH em valores neutros se faz importante já que 99% dos ácidos orgânicos se encontram ionizados, ou ainda, não tóxicos nesta faixa (BROWN, BURSTEN e BURDGE, 2005). Speece (1996) observou esta correlação inversa entre a concentração de ácido acético não ionizado e a atividade relativa da biomassa do processo anaeróbio ao diminuir o pH de um filtro anaeróbio a 5. A produção de metano, neste caso, correspondeu a 25% da produção original a um pH neutro.

Em um experimento com lodo mesofílico, Martin *et al.* (2010) observaram uma queda na produção de metano e aumento nas concentrações dos ácidos voláteis no efluente a um pH abaixo de 6,6. A remoção de DQO variou entre 85 a 91% na faixa de 6,25 – 7,0, e a 5,5, a eficiência de remoção atingiu o valor de 67%, para uma carga orgânica inicial de $1,86 \text{ g.L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$. Já Prado, Campos e Da Silva (2010) atingiram valores de pH de 4,7 e 4,9 em reatores UASB após o acúmulo de ácidos voláteis totais

nos mesmos, provocado pelo acréscimo de carga orgânica e de tóxicos (fenóis) no afluente comprometendo a eficiência de tratamento do sistema. Zuo, Drainage e Co (2013) também atribuíram a queda do pH, de 6,4 para 5,2, ao aumento da concentração dos ácidos voláteis totais. Tal concentração de ácidos foi de 2,7 a 4,9 g/L de acordo com o aumento da carga orgânica diária de 1,3 para 1,7 g.L⁻¹.

Nakakubo *et al.*, (2008) perceberam a inibição de 50% da atividade metanogênica a uma concentração de 1450 mg. L⁻¹ de amônia a um pH superior a 7,6. De mesmo modo, Shanmugam e Horan (2009) observaram a inibição da produção de biogás devido à alta concentração de amônia (2473 mg.L⁻¹) a um pH superior a 8,5, e em contraste, sob pH ácido, observaram uma concentração de amônia insignificante e a inibição causada pelo acúmulo de ácidos graxos voláteis (26,7 mg.L⁻¹).

2.3 REQUISITOS NUTRICIONAIS

Microrganismos metanogênicos demandam macro (N, P, K, S, Ca, Mg) e micro (Fe, Ni, Co, Mo, Zn, Mn, Cu) nutrientes para as suas funções metabólicas, estando estes nutrientes associados a síntese de proteínas, produção de enzimas, e moléculas energéticas como ATP (BATSTONE, LU e JENSEN, 2015; BUNTNER, SPANJERS e VAN LIER, 2014; CALLADO, DAMIANOVIC e FORESTI, 2016; MARONEZE *et al.*, 2014).

No tratamento de águas residuárias cujo objetivo é a produção de metano, em muitos casos é necessário que se aplique suplementação nutricional quando há deficiência de certos nutrientes, a fim de promover melhores eficiências no processo anaeróbio. Essa suplementação pode variar conforme as condições do afluente dos reatores anaeróbios, tal como as concentrações requeridas (BATSTONE, LU e JENSEN, 2015; BUNTNER, SPANJERS e VAN LIER, 2014; DURRUTY e GONZALEZ, 2015).

A influência de micronutrientes foi avaliada no tratamento anaeróbio, de águas residuárias de batata com a suplementação Mg (6.1 g/L), Mn (15 g/L), Cu (2.5 g/L), Zn (20 g/L), Fe (20 g/L), B (7.5 g/L), Mo (0.25 g/L) e Co (0.025 g/L) e do macronutriente nitrogênio na forma NH₄NO₃. Os resultados indicaram altas taxas de degradação da matéria orgânica (95% ± 3%), embora apresente custos elevados, armazenamento complexo e necessidade de inserção de metais traços (DURRUTY e GONZALEZ, 2015).

Outra consideração que merece destaque é a relação DQO: N: P normalmente adotada na ordem de (350: 7: 1) (CHERNICHARO, 2007). Concentrações de nitrogênio e fósforo abaixo dessa relação resultam em menor atividade metabólica dos microrganismos, e em consequência redução na produção de biogás. A influência da relação DQO: N: P ótima avaliada para o estrume bovino foi de (350: 31: 2), não havendo a necessidade de suplementação, uma vez que esta relação é superior a de (350: 7: 1) (BUENO, 2010). Águas residuárias de processamento primário de frutos de cafeeiro para uma

concentração de matéria orgânica de 1.000 mg/L de DQO, apresentaram uma relação DQO: N: P satisfatória (remoção de 49% de DQO) e concentração de potássio equivalente a 72 ± 23 mg/L, sendo que a relação DBO/DQO da água residuária foi equivalente a aproximadamente 50% (BORGES, PEREIRA e MATTOS, 2009).

No tratamento de águas residuárias municipais em condições termofílicas as concentrações de nitrogênio e fósforo foram 3,1 gN / kg DQO e 0,9 gP / kg DQO, respectivamente. A relação DQO: N: P foi de cerca de 49: 3: 1, inferior teórico ao recomendado 300: 5: 1, que são mais favoráveis ao crescimento bacteriano e produção de gás, o que caracteriza necessidade de suplementação (LEITE *et al.*, 2016). Analisando as águas residuais de efluente secundário, após o processo secundário de sedimentação de lodos ativados, observa-se deficiência de N e P assim como elementos traço B, Zn, Mo, Cu e Co, mas abundância de S, Mg, Ca, Fe e Mn. Portanto o tratamento de efluentes nas condições descritas resulta em perda de N, P e Mn em 70-80% e de Mo, Zn, Co e B em 30-40% (BOHUTSKYI *et al.*, 2015).

Quanto a suplementação nutricional, deve-se conhecer as características específicas de cada microrganismo envolvido no processo, a fim de se estabelecer concentrações adequadas. Excessos de proteínas e carboidratos podem comprometer as bactérias fermentativas hidrolíticas, assim como o excesso de sulfato pode inibir a atividade metanogênica específica, enquanto que razões de DQO/sulfato mais altas favorecem a atividade metanogênica (ALSINA e VERSION, 2015; BUNTNER, SPANJERS e VAN LIER, 2014; CALLADO, DAMIANOVIC e FORESTI, 2016; JING *et al.*, 2013; VAN DEN BRAND *et al.*, 2015).

A inibição da metanogênese pela adição crescente de sódio e sulfato na forma de Na_2SO_4 já foi observada, através das quedas de valores dos testes de atividade metanogênica específica e pela limitação na produção de biogás. Para valores a partir de $2,0 \text{ gNa}^+/\text{L}$, a eficiência de remoção de DQO decresceu progressivamente com o aumento da concentração de sódio no reator alimentado com água residuária, tendo a glicose como principal fonte de carbono, passando de $95 \pm 3,4\%$ de eficiência para $80,1 \pm 7,4\%$, na presença de $5,41 \pm 0,20 \text{ gNa}^+/\text{L}$, também ocorreu o declínio da via metanogênica de $69,9 \pm 5,4\%$ para $54,9 \pm 4,8\%$ (CALLADO, DAMIANOVIC e FORESTI, 2016).

Frisa-se que durante a metanogênese há uma demanda nutricional requerida para as atividades metabólicas das arqueias metanogênicas. Essa demanda varia conforme os tipos de micro-organismos envolvidos nos processos anaeróbios e das suas capacidades em metabolizar substâncias. Esses nutrientes são importantes fontes de energia necessária ao desenvolvimento microbiano, e representam um importante parâmetro ambiental a ser avaliado nos processos de digestão anaeróbia (BUNTNER,

SPANJERS e VAN LIER, 2014; DURRUTY e GONZALEZ, 2015; JING *et al.*, 2013; SCHIRMACK, ALAWI e WAGNER, 2015; VAN DEN BRAND *et al.*, 2015).

2.4 COMPETIÇÃO ENTRE BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO (BRS) E ARQUEIAS PRODUTORAS DE METANO (APM)

O processo de redução biológica de sulfato, e de outros compostos oxidados de enxofre, baseia-se no emprego destes como aceptores finais de elétrons durante a oxidação biológica de compostos orgânicos geralmente de baixo peso molecular e é responsável pela produção de sulfeto. Neste processo por meio da ação das bactérias redutoras de sulfato (BRS), o sulfato, sulfito e outros compostos de enxofre são reduzidos a sulfeto (CHERNICHARO, 2007; LIAMLEAM e ANNACHHATRE, 2007).

O uso do acetato e do hidrogênio tanto por BRS quanto pelas arqueias produtoras de metano (APM) resulta em processos competitivos nos sistemas de tratamento de águas residuárias. A competição a longo prazo entre BRS e APM depende fundamentalmente da relação entre DQO e sulfato (LENS *et al.*, 1998). Quando o sulfato está em excesso no meio e após uma operação prolongada as BRS tornam-se predominantes em relação às APM. O tempo necessário para que uma população sobressaia sobre a outra dependerá de características operacionais, tais como pH, tempo de retenção de sólidos e a população inicial de cada grupo (OMIL *et al.*, 1998).

O'Fharerty *et al.*, (1998) também avaliaram a competição a longo prazo entre BRS e outros grupos microbianos anaeróbios por substratos essenciais que estão envolvidos na digestão anaeróbia. Os autores concluíram após a realização de testes de atividade metanogênica específica e monitoramento da degradação dos substratos, que em um reator de grande escala as BRS colaboram para a degradação do propionato, porém na ausência de sulfato a degradação do propionato é quase inexistente e que as metanogênicas acetoclásticas superam a BRS mesmo em longo prazo e em condições de grande escala. As BRS também foram responsáveis pela metabolização total de outros compostos como o hidrogênio e o dióxido de carbono.

Em um estudo realizado sobre a competição e a interação entre as comunidades microbianas dominantes de BRS, acetogênicas e APM em um biorreator anaeróbio em escala laboratorial submetido às variações nas proporções de lactato e sulfato Dar *et al.*, (2008) observaram que a população de BRS dependem notadamente das quantidades de lactato e sulfato disponíveis. Em concentrações mínimas de sulfato em relação a de lactato, as APM são dominantes na degradação do acetato, sendo a oxidação de lactato realizada basicamente pelas BRS oxidantes incompletas, quando há insuficiência de doadores de elétrons, podendo as BRS representar de 80 a 85% da comunidade microbiana presente.

ZHOU e FANG, (1998) em seu estudo sobre a atividade de metanogênicas e sulfetogênicas em um reator UASB tratando águas residuárias contendo benzoato e sulfato em diferentes concentrações com temperatura de 37°C e tempo de detenção hidráulica de 12 dias apontam que à sulfetogênese, aos poucos superou a metanogênese o que é sugerido pelo aumento da eficiência de redução de sulfato de 48% para 99%, enquanto notou-se a diminuição da produção de metano que se iniciou em 1,02 e passou para 0,39 lCH₄d⁻¹. Quando o reator alcançou o valor considerado limite em relação a redução de sulfato, a remoção total reduziu e mesmo com a adição maiores concentrações de sulfato esta diminuição da eficiência na redução de sulfato persistiu.

Em seu trabalho, Kalyuzhnyi e Fedorovich (1998) por meio de um modelo matemático estruturado de competição entre a redução do sulfato e a metanogênese em reatores anaeróbicos, apresentam que cerca de 100% de hidrogênio e propionato e apenas 70% de acetato são convertidos por BRS. Um outro aspecto importante da competição entre BRS e APM por acetato é a relação entre SO₄²⁻ e a DQO. O decréscimo dessa relação abaixo da proporção 1: 1 diminuiu tanto a proporção total de DQO convertida em BRS em relação ao convertido por APM, quanto a porcentagem de acetato por DQO utilizada pela BRS. A deficiência de sulfato leva à utilização mínima de acetato como dador de elétrons para BRS, tornando-se este o substrato preferencial para as APM.

Com a finalidade de melhorar o desempenho de um reator anaeróbio de batelada sequencial com biofilme inoculado com BRS enriquecidas em matriz imobilizada de alginato para o tratamento de águas residuais químicas contendo sulfato, notou-se um aumento na eficiência de remoção de DQO de 35% para 70% e de sulfato 27% para 80%, após uma estratégia de bioaumentação com consórcios enriquecidos de BRS na matriz de alginato. A adição de BRS no sistema resultou no aperfeiçoamento do processo devido a alteração da competição entre bactérias anaeróbicas presentes no sistema, no aumento na produção de biogás e na redução de ácidos graxos voláteis (MOHAN *et al.*, 2005).

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A operação de reatores anaeróbios exige condições operacionais e ambientais que favoreçam a atividade metanogênica, tendo em vista que o objetivo principal desse processo é o tratamento de efluentes líquidos, industriais ou domésticos, e a produção de biogás de boa qualidade.

Para tanto, a operação de reatores em condições mesofílicas (20°C – 40°C) ou termofílicas (45°C – 70°C) interferem no crescimento das comunidades microbianas e em seu crescimento selecionando os microrganismos que integram o processo biológico. Neste sentido em condições que propiciam efluentes em altas temperaturas os reatores termofílicos são mais eficazes, apresentando vantagens como menor

tempo de partida, melhor estabilidade e elevada produção de biogás. Porém temperaturas acima do padrão termofílico podem causar instabilidade do reator.

O pH considerado ótimo para o crescimento das APM deve ser neutro (entre 6,6 e 7,4), o que garante a produção de metano e a manutenção da estabilidade no sistema. Variações nos valores de pH podem indicar a ocorrência de substratos que podem ser tóxicos aos micro-organismos presentes, outro aspecto importante é que a diminuição do pH pela instabilidade no processo de tamponação pode levar a diminuição da atividade metanogênica.

Condições de suplementação nutricional, como uma relação DQO: N: P de (350: 7: 1), são fundamentais para a sustentação equilibrada da degradação anaeróbia dentro desses reatores. Os nutrientes disponíveis no meio propiciam a síntese de compostos e produção de energia importantes para a degradação da matéria orgânica. Por meio da adição de nutrientes é possível atingir maior eficiência do sistema e maior produção de biogás, porém um custo mais elevado. A suplementação nutricional deve atender as necessidades do sistema em relação às quantidades e tipos de nutrientes disponibilizados.

A utilização de compostos tais como o acetato e o hidrogênio disponíveis nas águas residuárias leva a competição entre bactérias redutoras de sulfato (BRS) e arqueias produtoras de metano (APM), sendo a competição entre BRS e APM também influenciada pela relação entre DQO e sulfato. O controle desta competição microbiana nos sistemas de tratamento anaeróbio é indispensável para degradação eficiente dos substratos e para o favorecer a metanogênese com o intuito de obter maior produção de biogás com concentrações elevadas de metano.

REFERÊNCIAS

ALSINA, F.; VERSION, D. Modeling phosphorus (P), sulphur (S) and iron (Fe) interactions during the simulation of anaerobic digestion processes. In: *Proceedings of the 14th World Congress on Anaerobic Digestion*, v. 95, n. 1, 2015, p. 370-382.

APPELS, L.; BAEYENS, J.; DEGREVE J.; DEWIL, R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.34, n.6, 2008, p. 755-781.

BATSTONE, D. J.; LU, Y.; JENSEN, P. D. Impact of dewatering technologies on specific methanogenic activity. *Water Research*, v. 82, n.1, 2015, p. 78-85.

BOHUTSKYI, P.; LIU, K.; NASR, L. K.; BYERS, N.; ROSENERG, J. N.; OYLER, G. A.; BETENBAUGH, M. J.; BOUWER, E. J. Bioprospecting of microalgae for integrated biomass production and phytoremediation of unsterilized wastewater and anaerobic digestion center. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 99, n. 14, 2015, p. 6139-6154.

BORGES, A. C.; PEREIRA, P. DOS A.; MATTOS, A. T. Partida de um reator anaeróbio horizontal para tratamento de efluentes do processamento dos frutos do cafeeiro. *Agricultural Engineering*, v. 29, n.4, 2009, p. 661-669.

BROWN, T L.; H. E.; BURSTEN, B. E; BURDGE, J. R. *Química la ciência central*. 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005, 1152p.

BUENO, R. DE F. Comparison Between Biodigesters Operated In Pilot Scale For Production Of Biogas Fed With Bovine Manure. *Holos Environment*, v. 10, n. 1, p. 111-125, 2010.

BUNTNER, D.; SPANJERS, H.; VAN LIER, J. B. The influence of hydrolysis induced biopolymers from recycled aerobic sludge on specific methanogenic activity and sludge filterability in an anaerobic membrane bioreactor. *Water Research*, v. 51, n. 15, 2014, p. 284-292.

CALLADO, N.; DAMIANOVIC, M. H. Z.; FORESTI, E. Influence of COD / [SO₄²⁻] ratio and Na⁺ concentration on the removal of organic matter and sulfate in UASB reactor. *Sanitary and Environmental Engineering*, v. 22, n. 2, 2016, p. 381-390.

CECCHI, F; PAVAN, P.; ALVAREZ, J. M.; BASSETTI, A.; COZZOLINO, C. Anaerobic digestion of municipal solid waste: Thermophilic vs. mesophilic performance at high solids. *Waste Management and Research*, v. 9, n. 4, 1991, p. 305–315.

CHERNICHARO, C. A. L. *Anaerobic Reactors*. Belo Horizonte: Ed. DESA-UFMG, v. 4, 2007, 175p.

CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores Anaeróbios - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. 2 ed. Belo Horizonte: Ed. DESA-UFMG, v.5, 2007, 379p.

DAR, S. A.; KLEEREBEZEN, R.; STAMS, A. J. M.; KUENEN, J. G.; MUYZER, G. Competition and coexistence of sulfate-reducing bacteria, acetogens and methanogens in a lab-scale anaerobic bioreactor as affected by changing substrate to sulfate ratio. *Environmental Biotechnology*, v. 78, n. 6, 2008, p. 1045-1055.

DEMIREL, B.; SCHERER, P. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: A review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 7, n. 2, p. 173–190, 2008.

DURRUTY, I.; GONZALEZ, J. F. Effect of Alternative Nutrient Sources During Anaerobic Degradation of Potato Wastewater. *Science, Technology and Development*, v. 34, n. 2, 2015, p. 94-100.

GRIFFIN M. E.; MCMAHON K.D., MACKIE; R. I.; MACKIE, R. I. , RASKIN, L. Methanogenic population dynamics during start- up of anaerobic digesters treating municipal solid waste and biosolids . *Biotechnology and Bioengineering*, v. 57, n.3, 1998, p. 342-355.

JING, Z.; HU, Y.; NIU, Q.; LIU, Y.; LI, Y.; WANG, X. C. et al. UASB performance and electron competition between methane-producing archaea and sulfate-reducing bacteria in treating sulfate-rich wastewater containing ethanol and acetate. *Bioresource Technology*, v. 137, 2013, p. 349-357.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. *Tratamento de esgotos domésticos*. 3. ed. Rio de Janeiro: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1995. 720 p.

KALYUZHNYI, S. V.; FEDOROVICH, V. V. Mathematical modeling of competition between sulfate reduction and methanogenesis in anaerobic reactors. *Bioresource Technology*, v. 65, n. 3, 1998, p. 227-242.

KUS, F.; WIESMANN, U. Degradation kinetics of acetate and propionate by immobilized anaerobic mixed cultures. *Water Research*, v. 29, n. 6, 1995, p. 1437–1443.

LEITE, W. R. M.; GOTTARDO, M.; PAVAN, P.; BELLI FILHO, P.; BOLZONELLA, D. Performance and energy aspects of single and two phase thermophilic anaerobic digestion of waste activated sludge. *Renewable Energy*, v. 86, 2016, p. 1324-1331.

LENS, P. N.; VISSER, A.; JANSSEN, A. J. H.; HULSHOFF, L. W.; LETTINGA, G. Biotechnological Treatment of Sulfate-Rich Wastewaters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 28, n. 1, 1998, p. 41-88.

LIAMLEAM, W., ANNACHHATRE, A. P. Electron donors for biological sulfate reduction. *Biotechnology Advances*, v. 25, n. 3, 2007, p 452-463.

MARONEZE, M. M.; ZEPKA, L. Q.; VIEIRA, J. G.; QUEIROZ, M. I.; LOPES, E. J. Phosphorus removal technology: Management of the element in industrial waste. *Environmental and Water Magazine*, v. 9, n. 3, 2014, p. 445-458.

MARTIN, E.; SAVADOGO, O.; GUIOTI, S. R.; TARTAKOVSKY, B. The influence of operational conditions on the performance of a microbial fuel cell seeded with mesophilic anaerobic sludge. *Biochemical Engineering Journal*, v. 51, n. 3, 2010 p. 132–139.

MOHAN, S. V.; RAO, N. C.; PRASAD, K. K.; SARMA P. N. Bioaugmentation of na anaerobic sequencing bath biofilm reactor (AnSBBR) with immobilized sulfate reducing bacteria (SRB) for the treatment of sulphate bearing chemical wastewater. *Process Biochemistry*, v. 40, 2005, p. 2849-2857.

NAKAKUBO, R.; MOLLER, H. B.; NIELSEN, A. M.; MATSUDA, J. Ammonia Inhibition of Methanogenesis and Identification of Process Indicators during Anaerobic Digestion. *Environmental Engineering Science*, v. 25, n. 10, 2008, p. 1487–1496.

O'FHARERTY, V.; LENS, P.; LEAHY, B.; COLLERAN, E. Long-term competition between sulfate-reducing and methane-producing bacteria during full-scale anaerobic treatment of citric acid production wastewater. *Water Research*, v. 32, n. 3, 1998, p. 815-825.

OMIL, F.; LENS, P.; VISSER, A., HULSHOFF POL, L. W.; LETTINGA, G. Long-term competition between sulfate reducing and methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 57, n. 6, 1998, p. 676-685.

PRADO, M. A. C.; CAMPOS, C. M. M.; DA SILVA, J. F. A study on the variation of methane concentration in biogas produced from coffee wastewater. *Ciencia e Agrotecnologia*, v. 34, n. 2, 2010, p. 475–484.

RAJAGOPAL, R.; MASSÉ, D. I.; SINGH, G. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. *Bioresource Technology*, v. 143, 2013, p. 632–641.

RASTOGI, G.; RENADE, D. R.; YEOLE, T. Y.; PATOLE, M. S.; SHOUCHE, Y. S. Investigation of methanogen population structure in biogas reactor by molecular characterization of methyl-coenzyme M reductase A (mcrA) genes. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 13, 2008, p. 5317–5326.

SEGHEZZO, L.; ZEEMAN, G.; LIER, J.B.V.; HEMELERS, H. V. M.; LETTINGA, G. A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. *BioresourceTechnology*, v.65, n. 3, 1998, p. 175-190.

SCHIRMACK, J.; ALAWI, M.; WAGNER, D. Influence of Martian regolith analogs on the activity and growth of methanogenic archaea, with special regard to long-term desiccation. *Frontiers in Microbiology*, v. 6, 2015, p. 1-12.

SHANMUGAM, P.; HORAN, N. J. Optimising the biogas production from leather fleshing waste by co-digestion with MSW. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 18, 2009, p. 4117–4120.

SIEGRIST, H.; VOGT, D.; HERAS, J. L. G.; GUJER, W. Mathematical model for meso- and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. *Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 5, 2002, p. 1113–1123.

SOUZA, M. E. DE. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. *Revista DAE*, v. 44, n. 137, 1984, p. 88-94.

SPEECE, R.E. *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment*. Nashville: Archae Press, 1996, 394p.

VAN DEN BRAND, T. P. H.; ROEST, K.; CHEN, G. H.; BRDJANOVIC, D.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Long-Term Effect of Seawater on Sulfate Reduction in Wastewater Treatment. *Environmental Engineering Science*, v. 32, n. 7, 2015, p. 622-630.

YE, R.; JIN, Q.; BOHANNAN, B.; KELLER, J. K.; McALLISTER, S.; BRIDGHAM, S. D. PH controls over anaerobic carbon mineralization, the efficiency of methane production, and methanogenic pathways in peatlands across an ombrotrophic-minerotrophic gradient. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 54, 2012, p. 36–47.

ZHOU, G. M.; FANG, H. H.P. Competition between methanogenesis and sulfidogenesis in anaerobic wastewater treatment. *Water Science and Techonology*, v. 38, n. 8-9, 1998, p. 317-324.

ZOMORANO, M.; PÉREZ, J. I. P.; PÁVES, I.; RIDAO, A. R. Study of the energy potential of the biogas produced by an urban waste landtill in Southern Spain. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.11, n. 5, 2007, p. 909-922.

ZUO, Z.; DRAINAGE, B.; CO, G. Effects of organic loading rate and effluent recirculation on the performance of two-stage anaerobic digestion of vegetable waste. *Bioresource Technology*, v.146, 2013, 556-561.